©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Entstehung und Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure.

Von dem w. M. **Dr. J. Gottlieb.**

Schon seit geraumer Zeit beschäftigte ich mich gelegentlich mit einer chlorhältigen Säure, welche unter verschiedenen Umständen durch die Einwirkung von Chlor auf Citraconsäurehydrat entsteht und die ich lange nicht im isolirten Zustande zu gewinnen vermochte, da bei allen von mir diesfalls eingeschlagenen Methoden auch andere Producte entstehen, welche abzutrennen mir erst später gelang. Ich erkannte zunächst den innigeren Zusammenhang der fraglichen Säure mit der Citraconsäure nur aus dem Umstande, dass die rohe Säure bei der Destillation krystallisirte Monochlorcitraconsäure in erheblicher Menge lieferte, welche völlig zu reinigen, keinerlei Schwierigkeiten bot.

Das erste Verfahren, welches ich einschlug um die erwähnte Säure zu bereiten, bestand in der Behandlung einer, auf nahezu 100° C. erwärmten Lösung von krystallisirter Citraconsäure in ziemlich concentrirter wässeriger Salzsäure mit, in kleineren Portionen eingetragenem chlorsaurem Kalium. Nachdem die Einwirkung etwa 4—5 Stunden stattgefunden, wurde im Wasserbade eingedampft und so lange erwärmt, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war. Der Rückstand, welcher dann ein Gemenge von Chlorkalium mit einer gelblichen, klaren, zähflüssigen Masse bildete, wurde mit Äther extrahirt, welcher die Substanz beim Verdampfen mit den oben angegebenen Eigenschaften hinterliess. Diese, sorgfältig durch anhaltendes Trocknen bei 100° C. vom Wasser befreit, liess beim Erhitzen ziemlich reichlich Monochlorcitraconsäure sublimiren, während zähe Substanzen einen braunen Rückstand bildeten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ähnliche Resultate wie die Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat ergab auch das mässige, anhaltende Erwärmen mit Königswasser.

Als bequemere und auch ausgiebigere Methode, das fragliche Product zu gewinnen, erwies sich mir aber zunächst die Einwirkung von freiem Chlor auf die Säurelösung, welche ich in grossen Liebig'schen Kugelapparaten vornahm und stets so lange fortsetzte, bis die Flüssigkeit durch Chlor deutlich gefärbt war. Auch in diesem Falle war der Abdampfungsrückstand unkrystallinisch und überhaupt mit dem oben erwähnten, mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Resultate ganz übereinstimmend.

Es gelang mir bald, aus dem Letzteren sowie aus dem, mit freiem Chlor erzielten Producte reichlich eine Säure zu gewinnen, welche deutlich krystallisirt, wobei ich den bereits früher beobachteten Umstand berücksichtigte, dass die mit dem Rohproducte erzeugten neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden sich schon in sehr mässiger Wärme so zerlegen, dass Chlormetalle entstehen. Wurden aber die wässerigen, verdünnten Lösungen der rohen Säure mit essigsaurem Barium oder Blei im Überschusse versetzt, so schieden sich reichlich die betreffenden Salze der nahezu reinen Säure als schwerlösliche Verbindungen ab, welche um so deutlicher krystallisirt auftraten, je verdünnter die angewendeten Lösungen waren. Aus diesen, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschenen Salzen lässt sich das Hydrat der fraglichen Säuren leicht herstellen, indem man selbe mit überschüssiger Salzsäure übergiesst, hierauf im Wasserbade bis zur Trockne und völligen Vertreibung der Salzsäure erwärmt und den gepulverten Rückstand wiederholt mit Äther extrahirt, welcher die Säure beim Abdestilliren zurücklässt. Es verdient übrigens erwähnt zu werden, dass die Behandlung des Bariumsalzes wegen der Beschaffenheit des zurückbleibenden Chlorbariums weit angenehmer durchzuführen ist, als die Verarbeitung des Bleisalzes. Das Barytsalz lässt sich übrigens zur Bereitung der Säure auch mit gleichem Erfolge derart verwenden, dass man es, getrocknet und gepulvert, mit 95%igem Weingeist übergiesst, dann anhaltend Salzsäuregas einleitet, von dem abgeschiedenen Chlorbarium abfiltrirt und die Flüssigkeit in

mässiger Wärme eindampft. In allen Fällen enthält der krystallisirte Rückstand kleine Mengen einer gelben, zähflüssigen Substanz, welche durch 1—2maliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig beseitigt werden kann.

Die unten folgenden analytischen Daten, welche ich bei der Untersuchung der Säure und ihrer Salze erhielt, im Zusammenhange mit einigen Mittheilungen, welche Carius (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 126, S. 205 u. f.) über die Eigenschaften und die Zerleglichkeit der Salze der von ihm durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Quecksilberoxyd auf citraconsaures Barium erhaltenen Monochlorcitramalsäure machte, liessen eine Übereinstimmung hinsichtlich der Zusammensetzung beider Säuren nicht verkennen, doch konnte ich anfangs an die Identität beider nicht glauben, da Carius seine Säure als eine feste, farblose, unkrystallisirbare Substanz schildert, während ich die von mir bereitete Säure in der oben angedeuteten Weise, in schönen grossen Krystallen erhielt.

Die Bereitung der Säure von Carius nach dem (a. a. O.) angegebenen Verfahren stellte jedoch bald die völlige Identität beider Producte heraus. In der Voraussetzung, dass auch nach der Methode von Carius sich nicht ganz unbedeutende Mengen von Nebenproducten bilden, welche das von ihm direct hergestellte, schwerlösliche Bariumsalz mehr oder weniger verunreinigt und die daraus abgeschiedene Säure am Krystallisiren gehindert haben dürften, wendete ich citraconsaures Natrium statt der Bariumverbindung an. Aus der von dem überschüssigen Quecksilberoxyd und basischem Quecksilberchlorid abfiltrirten Lösung des rohen Natriumsalzes wurde, ohne zuvor das gelöste Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff auszufällen, durch essigsaures Barium das oben erwähnte Bariumsalz mit allen seinen, mir schon bekannten Eigenschaften abgeschieden. Die daraus in der oben angegebenen Weise dargestellte krystallisirte Säure stimmte in jeder Beziehung mit der von mir auf den früher erwähnten Wegen gewonnenen überein.

Der Umstand, dass die Säure bei 100° C. zu einer sehr zähen, farblosen Masse zusammenschmilzt, welche beim Erkalten nicht krystallinisch, sondern zu einer glasigen Masse erstarrt,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mag wohl am meisten dazu beigetragen haben, dass Carius die Säure für unkrystallisirbar hielt.

Nach meinen früheren Beobachtungen über die Entstehung der Monochlorcitramalsäure lag nun die Vermuthung nahe, dass selbe sich auch leicht bilden lasse, wenn man einfach Chlor auf citraconsaures Natrium wirken lässt, was der Versuch auch bestätigte, so dass ich diesen Vorgang als die bequemste und ausgiebigste Methode bezeichnen muss, um die Säure in beliebiger Menge herzustellen. Behufs weiterer Untersuchungen über Monochlorcitramalsäure bereitete ich mir selbe seither durch Einleiten von Chlor in die mässig verdünnte Lösung des Natriumsalzes, unter Anwendung der schon erwähnten grossen Kugelapparate, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, was von der nun eintretenden Bildung des schon von Carius (a. a. O., S. 205) erwähnten ölartigen Productes herrührt, über welches ich mir vorbehalte, später zu berichten und vorläufig nur erwähne, dass, sobald dieser Körper zu entstehen beginnt, keineswegs alle Citraconsäure in Monochlorcitramalsäure umgewandelt ist, sondern neben dieser auch regelmässig andere Producte entstehen.

Dies vorausgeschickt, lasse ich im Folgenden die analytischen Belege für die obigen Mittheilungen sowie eine Beschreibung der betreffenden Verbindungen folgen, wobei ich im allgemeinen darauf hinweise, dass ich zu jeder einzelnen Bestimmung Substanz von neuer, theilweise abgeänderter Darstellung benützt und auch nicht unterlassen habe, bei den Barium- und Bleisalzen durch Lösen derselben in heisser Essigsäure und Auskrystallisiren mich zu vergewissern, dass nicht etwa Gemenge von mehreren Verbindungen vorliegen.

Monochlorcitramalsäure-Hydrat.

Die reine Lösung dieser Säure scheidet nach dem Abdampfen bis zur beginnenden Syrupsconsistenz, zunächst in Folge der Abkühlung, später durch Verdunsten des Wassers, farblose glänzende Krystalle ab. Diese haben einen schwachen, angenehm obstartigen Geruch und ziehen an der Luft oberflächlich Feuchtigkeit an, wodurch der ursprüngliche Glanz ihrer Flächen beeinträchtigt wird, ohne dass sie übrigens selbst nur Spuren

einer Neigung zu zerfliessen verrathen würden. Dieser Umstand erschwert die Messung der Krystalle in so hohem Grade, dass Herr J. Rumpf, Adjunct der mineralogischen Abtheilung des steierm. Landesmuseums, welcher so freundlich war, dieselbe zu versuchen, sich damit begnügen musste, mir darüber folgende Mittheilungen zu machen:

„Die Krystallform der Monochlorcitramalsäure ist mit ziemlicher Sicherheit als: rhombische anzunehmen, obgleich nur an den wenigsten Krystallen ein solcher, sondern mono- oder triklinischer Charakter zum Ausdruck gelangt. Mit der Combination: ∞P. $P\bar{\infty}$. $P\breve{\infty}$, wozu ferner bei einigen noch $\infty P\breve{\infty}$ als ursprüngliche oder als ausgezeichnete Theilungsfläche kommt, sind alle beobachteten, unter sich völlig gleichen, mehr oder weniger glatten Flächen angegeben. Darin ist entweder der säulen- oder tafelförmige Habitus mit entsprechendem Vorwalten der Flächen von ∞P vorhanden. Als Längsabgrenzung erscheinen entweder blos die Flächen $P\breve{\infty}$, wobei häufig eine Fläche gegen die andere vorwaltet oder es tritt auch $P\breve{\infty}$ ein, und dann ist nur selten ein Gleichgewicht der Domenflächen, sondern fast immer die überwiegende Entwickelung einer derselben von den beiden Domen zu constatiren. Das schnelle Feuchtwerden der Krystalle an freier Luft hindert jede genauere Messung der Kanten. Annähernd betragen die Prismenwinkel 109° und 71°; die oberste Kante von $P\breve{\infty}$ misst circa 99° und jene von $P\bar{\infty}$ 91°."

An der Luft verflüchtigt sich die Säure, jedoch nur höchst langsam und träge, doch lasse ich vorläufig unentschieden, ob sie dabei, was den verdampften Antheil betrifft, Veränderungen erleidet oder nicht. Der Rückstand behält sicher seine ursprüngliche Zusammensetzung bei. Die Krystalle der Säure sind eigenthümlich zähe und lassen sich kaum zu einem feineren Pulver zerreiben. Sie enthalten kein Krystallwasser und lassen sich, gröblich gepulvert, über Schwefelsäure im Exsiccator sehr leicht und rasch vollständig von dem anhängenden Wasser befreien. Dass die Säure bei 100° schon schmilzt und dann beim Erkalten unkrystallinisch erstarrt, wurde schon oben erwähnt. Sie verflüchtigt sich dabei in merklicher Menge und erleidet einen fortwährenden Gewichtsverlust.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Feststellung der Identität der beschriebenen Säure mit der Monochlorcitramalsäure von Carius habe ich das Hydrat der Säure von verschiedener Bereitung auf seinen Chlorgehalt geprüft und auch die in der oben erwähnten Weise, nach dem von Carius eingeschlagenen Verfahren, erzeugte Säure einer vollständigen Analyse unterworfen.

1. Säure, durch Behandlung der Citraconsäure mit Chlor gewonnen und gröblich gepulvert, welche durch sechs Monate über Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrt war. Die Bestimmung des Chlors fand mittelst Kalk statt. 0·3395 Grm. gaben 0·2629 Chlorsilber und 0·0075 Silber.
2. Bereitet wie 1. Bei 100° C. getrocknet, wobei eine rasche Gewichtsabnahme stattfand und die Substanz schmolz (s. o.). Nachdem dabei selbst nach drei Wochen die Gewichtsabnahme nicht zum Stillstand kam, wurde der Rückstand, behufs der Chlorbestimmung, mit absolut chlorfreiem kohlensaurem Kalium übersättigt, die Lösung nach Zusatz von etwas ganz reinem Kalisalpeter in einer geräumigen Platinschale zur Trockne gebracht und endlich vorsichtig geschmolzen. Hierauf versetzte ich die gelöste Schmelze zunächst mit Silbernitrat, dann mit überschüssiger Salpetersäure und verfuhr weiter in der gewöhnlichen Weise.

   0·4936 Grm. gaben dabei 0·372 Chlorsilber und 0·0095 Silber.
3. Säure frisch, wie 1 hergestellt und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Chlorbestimmung nach dem bei 2 angegebenen Verfahren.

   0·5638 Grm. lieferten 0·4352 Chlorsilber und 0·0036 Silber.
4. Nach Carius mittelst Quecksilberoxyd, citraconsaurem Natrium und Chlor bereitet. Über Schwefelsäure getrocknet.

   Chlorbestimmung wie bei 2 und 3. 0·6279 Grm. lieferten 0·4827 Chlorsilber und 0·0053 Silber.

   0·8112 Grm. gaben mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrome verbrannt: 0·9724 Kohlensäure und 0·2925 Wasser.

In 100 Theilen wurden somit gefunden:

Procente	1	2	3	4	Berechnet nach der Formel $C_5H_7ClO_5$
Kohlenstoff.	—	—	—	32·69	32·87
Wasserstoff.	—	—	—	4·00	3·84
Chlor....	19·88	19·29	19·31	19·31	19·45
Sauerstoff	—	—	—	—	43·84
					100·00

Monochlorcitramalsaures Silber.

Die Bereitung dieses Salzes gelingt, trotz seiner grossen Zerleglichkeit, durch Vermengen einer mässig concentrirten wässrigen Lösung des Säurehydrates mit essigsaurem Silber. Man lässt die Flüssigkeit an einem dunkeln Orte durch etwa 24 Stunden stehen und filtrirt das inzwischen abgeschiedene Salz rasch ab, da sich demselben später merkliche Quantitäten von Chlorsilber beimischen. Aus der Mutterlauge lässt sich, obwohl sie noch reichlich Säure und essigsaures Silber enthält, nur mehr mit viel Chlorsilber verunreinigtes Salz gewinnen. Das Silbersalz bildet kleine, weisse, dendritische Krystalle, welche gegen Licht wenig empfindlich sind, sich aber schon in mässiger Wärme unter Bildung von Chlorsilber vollständig zerlegen. Vor seiner Untersuchung wurde es im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

1. Das Salz war aus, durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäurehydrat bereiteter Säure hergestellt. 0·304 Grm. gaben 0·2193 Chlorsilber.
2. Wie 1 dargestellt. 0·2448 Grm. lieferten 0·1782 Chlorsilber.
3. Wurde aus der, nach der Methode von Carius u. s. w. bereiteten Säure dargestellt, 0·2974 Grm. gaben 0·2155 Chlorsilber.

Behufs der Bestimmung des Chlors wurde das Salz mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Kalium anhaltend gekocht, wobei sämmtliches Chlor in Chlorkalium überging. Das erkaltete Gemenge lieferte nach Zusatz von Salpetersäure Chlorsilber, während sich in dem Filtrate weder

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Silber noch Chlor mehr nachweisen liessen. Es wurden so aus 0·5077 Grm. erhalten 0·1834 Chlorsilber und 0·0027 Silber.

100 Theile des Salzes enthielten somit:

				Berechnet nach der Formel $C_5H_5Ag_2ClO_5$
Procente	1	2	3	
Silber..	54·29	54·78	54·53	54·60
Chlor	—	—	9·10	8·96.

Monochlorcitramalsaures Barium.

Bezüglich der Eigenschaften dieses Salzes habe ich den Angaben von Carius wenig beizufügen. Man erhält es am deutlichsten krystallisirt, wenn man verdünnte Lösungen des Hydrates mit essigsaurem Barium versetzt, wonach die Ausscheidung des Salzes nach 1 — 2 Stunden beginnt und binnen etwa 24 Stunden vollendet ist. Deutlich krystallisirt es übrigens auch, wenn man verdünnte Lösungen der Säure mit kohlensaurer Bittererde (weisser Magnesia) oder auch mit kohlensaurem Ammonium in der Kälte sättigt und das Filtrat, nach Zusatz von wenig freier Essigsäure, mit Chlorbarium versetzt. Wird das Salz in mässig concentrirter, heisser Essigsäure gelöst, so erhält man beim langsamen Abkühlen der Lösung oder, falls viel Essigsäure angewendet wurde, auf vorsichtigen Zusatz von Weingeist gleichfalls deutlichere Krystalle, welche jedoch in allen Fällen immerhin noch klein sind, während das aus gesättigteren Lösungen gewonnene Salz als ein fein krystallinisches, schweres Pulver auftritt. In allen Fällen enthält es Krystallwasser, und jeder Versuch es in mässiger Wärme vollständig davon zu befreien führte, unter Bildung von mehr oder weniger Chlorbarium zur Zersetzung des Salzes. Nach meinen Versuchen enthält das frisch bereitete, gerade lufttrocken gewordene Salz vier Moleküle Wasser, von welchen es zwei bei längerem Aufbewahren an der Luft oder über Schwefelsäure, am schnellsten aber bei 30—40° C. verliert, wie die folgenden analytischen Daten beweisen.

Lufttrocknes Bariumsalz mit $4(H_2O)$.

1. Bereitet mittelst, durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Citraconsäure hergestellter krystallisirter Säure, welche mit kohlensaurem Ammonium gesättigt und dann nach Zusatz von etwas Essigsäure mit essigsaurem Barium behandelt wurde.

a) 0·7759 Grm. gaben 0·4641 schwefelsaures Barium.

0·5923 Grm. gaben bei der mittelst Kalk durchgeführten Chlorbestimmung 0·2095 Chlorsilber und 0·0113 Silber.

b) 0·9031 Grm. gaben 0·5406 schwefelsaures Barium.

2. Durch Fällung von, mittelst Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure bereiteter, Monochlorcitramalsäure mit essigsaurem Barium erhalten.

0·9645 Grm. gaben 0·5778 schwefelsaures Barium.

3. Dargestellt aus, mittelst Behandlung von Citraconsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium gewonnener, Säure durch Versetzen der Lösung mit essigsaurem Barium. 1·3862 Grm. lieferten 0·8303 schwefelsaures Barium.

4. Wie 2 bereitet. 0·9865 Grm. gaben 0·5892 schwefelsaures Barium.

5. Gewonnen wie 2. 1·4255 Grm. lieferten 0·8539 schwefelsaures Barium.

6. Dargestellt durch Sättigen der Säurelösung mit kohlensaurem Magnesium in der Kälte, Zusatz von wenig Essigsäure und Fällen mit Chlorbarium, aus sehr verdünnter Lösung. Besonders deutlich krystallisirt. Chlorbestimmung durch Behandlung mit Kalk. 0·5653 Grm. gaben 0·1898 Chlorsilber und 0·013 Silber.

100 Theile des Salzes enthielten darnach:

Procente.	1		2	3	4		6	Berechnet nach der Formel $C_5H_5BaClO_5+4(H_2O)$.
	a)	*b)*						
Barium	35·23	35·20	35·22	35·21	35·12	35·22		35·17
Chlor	9·38	—	—	—	—	—	9·08	9·12.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bariumsalz mit $2(H_2\Theta)$.

1. Mit sehr verdünnter Lösung von essigsaurem Barium aus mit Chlor gewonnener Säure bereitet und durch 8 Tage an der Luft bei 18° C. getrocknet.

   1·2883 Grm. gaben mit Kalk geglüht u. s. w. 0·5116 Chlorsilber und 0·0042 Silber.

   0·5728 Grm. gaben 0·3773 schwefelsaures Barium.

2. Deutlich krystallinisches Salz wurde in reiner siedender Essigsäure gelöst und das erkaltete Filtrat mit Weingeist überschichtet, wonach sich in einigen Tagen besonders deutliche Krystalle abschieden. Diese wurden zwischen 30—40° C. getrocknet.

   0·5665 Grm. gaben 0·3731 schwefelsaures Barium.

   Behufs der Bestimmung des Chlors wurde das Salz durch etwa eine halbe Stunde mit Wasser im lebhaften Sieden erhalten, nach dem Erkalten mit Salpetersäure übersättigt und mit Silbernitrat versetzt. 0·6438 Grm. gaben bei dieser Behandlung 0·2432 Chlorsilber und 0·0062 Silber.

3. Durch Behandlung von Citraconsäure mit Chlor bereitete Monochlorcitramalsäure wurde in wässeriger Lösung in zwei gleiche Portionen getheilt und eine derselben mit Bariumhydrat sorgfältig neutralisirt. Nachdem bereits sich reichlich Bariumsalz abgeschieden hatte, wurde die zweite Säureportion zugesetzt, welche jedoch keine merkliche Verminderung des Salzes hervorrief, dessen Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator stattfand. 0·9485 Grm. gaben 0·6305 schwefelsaures Barium.

   100 Theile des Salzes enthielten demnach:

				Berechnet nach der Formel $C_5H_5BaClO_5+2(H_2O)$
Procente...	1	2	3	
Barium....	38·73	38·72	38·93	38·76
Chlor.....	9·93	9·67	—	10·04.

Monochlorcitramalsaures Blei.

Die Angabe von Carius, dass dieses Salz ein amorphes, leichtes Pulver vorstellt, welches bei seiner Darstellung durch Doppelzersetzung zunächst als ein voluminöser Niederschlag auf-

tritt, kann ich nur für den Fall bestätigen, wenn bei seiner Darstellung beide Salze in concentrirter Lösung angewendet werden. Aus verdünnten Lösungen von Kalium- oder Magnesiumsalz (welch' letzteres ich beim Eintrocknen seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur als eine amorphe, glasige Masse erhielt), scheidet essigsaures Blei die Verbindung in farblosen, feinen nadelförmigen, zuweilen auch schuppigen Krystallen ab, welche viele Ähnlichkeit mit dem Bariumsalz zeigen und gleich letzterem — deutlicher — aber stets sehr klein erhalten werden, wenn man verdünnte Lösungen der Säure mit Bleizucker versetzt.

Das Salz enthält, gleich dem Bariumsalze, frisch bereitet und eben lufttrocken geworden, 4 Moleküle Wasser, von denen es bei längerem Verweilen an der Luft oder über Schwefelsäure, auch bei nicht allzulangem Erwärmen auf 30—40° C. die Hälfte verliert. Seine Zerleglichkeit beim Trocknen ist jedenfalls noch grösser als jene des Bariumsalzes, so dass es beim längeren Verweilen, selbst in gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, in dem Masse als es die beiden letzten Moleküle Wasser verliert, bereits sich unter Bildung von Chlorblei zu zerlegen beginnt.

Est ist mir daher auch nicht gelungen, das Bleisalz, ohne dessen beginnende Zersetzung, in völlig entwässertem Zustande zu erhalten, denn nachdem ich das Trocknen desselben im Vacuo über Schwefelsäure durch mehr als drei Monate, bei einer Temperatur von durchschnittlich 18° C. fortgesetzt hatte, ohne dass die zwar geringe, aber stetige Gewichtsverminderung zum Stillstand gekommen wäre, fand ich in dem Salze schon nach zwei Monaten Spuren, nach drei Monaten aber bereits ganz merkliche Quantitäten von Chlorblei. Die von Carius angeführte Analyse des entwässerten Salzes muss sich demnach auf ein Product beziehen, bei welchem das Trocknen unter besonders günstigen Umständen (namentlich bei niedriger Temperatur) stattgefunden, möglicherweise auch unterbrochen wurde, bevor die Gewichtsverminderung in der That vollständig aufgehört hatte.

Lufttrocknes Bleisalz mit $4(H_2\Theta)$.

1. Zur Bereitung des Salzes mit Säurelösung und essigsaurem Blei diente durch Behandlung von Citraconsäure mit Salz-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

säure und chlorsaurem Kalium entstandene krystallisirte Säure, welche durch Zerlegung des Bariumsalzes mit Salzsäuregas unter Weingeist und Eindampfen des Filtrates im Wasserbade hergestellt worden war. (S. o.)

0·8363 Grm. gaben 0·5495 schwefelsaures Blei.

2. Wurde wie 1 aus durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure gewonnener Säure hergestellt. 0·4072 Grm. lieferten 0·2692 schwefelsaures Blei.
3. Bereitet wie 2. 1·255 Grm. gaben 0·830 schwefelsaures Blei.
4. Mittelst sehr verdünnten Lösungen bereitet und behufs der Chlorbestimmung mit Kalk geglüht. 0·5998 Grm. gaben 0·178 Chlorsilber und 0·01 Silber.

100 Theile des Salzes enthalten demnach:

Procente.	1	2	3	4	Berechnet nach der Formel $C_5H_5PbClO_5+4(H_2O)$
Blei.	44·88	45·16	45·18		45·04
Chlor..	—	—	—	7·89	7·73.

Bleisalz mit $2(H_2O)$.

Zur Bereitung der folgenden Salze wurde ausschliesslich durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure gewonnene Monochlorcitramalsäure verwendet.

1. Mittelst essigsaurem Blei hergestellt und durch 10 Tage bei 18° C. an der Luft getrocknet. 0·6737 Grm. gaben 0·4829 schwefelsaures Blei.
2. Mittelst sehr verdünntem essigsaurem Blei bereitet und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

   0·393 Grm. gaben 0·283 schwefelsaures Blei,

   0·5125 Grm. 0·1724 Chlorsilber und 0·0072 Silber. Diese Chlorbestimmung wurde durch Kochen des Salzes mit einer überschüssigen Lösung von kohlensaurem Kalium u. s. w. wie bei der gleichen Bestimmung im obigen Silbersalze 3 durchgeführt.
3. Wie 1 bereitet, in siedender Essigsäure gelöst, aus welcher es sich beim Erkalten in kleinen, theilweise zu Krusten

vereinigten Krystallen abschied. Durch 6 Tage an der Luft getrocknet.

0·6332 Grm. lieferten 0·4533 schwefelsaures Blei.

4. Wie 1. Neue Darstellung, bei 30—40° C. getrocknet. 0·2464 Grm. gaben 0·1762 schwefelsaures Blei.

5. Neue Darstellung wie 1, bei 30—40° C. getrocknet.

0·1835 Grm. gaben 0·1312 schwefelsaures Blei.

0·4121 Grm. lieferten wie 2 behandelt 0·1266 Chlorsilber und 0·0094 Silber.

6. Monochlorcitramalsäure wurde in mässig verdünnter Lösung mit weisser Magnesia gesättigt und das Filtrat mit essigsaurer Bleilösung versetzt. Es entstand ein schwerer weisser Niederschlag von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit, welcher zunächst mit verdünnter Essigsäure gewaschen wurde, um etwaige Spuren von basischem Bleisalz zu beseitigen. Von dem bei 30—40° C. getrockneten Salze gaben 0·4237 Grm. 0·3035 schwefelsaures Blei.

100 Theile des Salzes enthalten demnach:

Procente.	1	2	3	4	5	6	Berechnet nach der Formel $C_5H_5PbCe\Theta_5+2(H_2\Theta)$
Blei	48·96	49·18	48·91	49·83	48·84	48·93	48·87
Chlor	—	8·78	—	—	8·33	—	8·38.

Aus den obigen Daten geht wohl die Identität meiner Säure mit Monochlorcitramalsäure entschieden hervor. Ich habe übrigens dafür noch einen weiteren Beleg in der Entstehung der Citramalsäure durch die Behandlung meiner krystallisirten Säure mit Salzsäure und Zink aufgefunden, welche ich schon beobachtete als ich noch an die Verschiedenheit meiner Säure und jener welche Carius gewonnen hatte, glaubte. Meine diesfälligen Versuche führten mich zur Herstellung eines Bleisalzes, auf welches die von Carius (Annalen der Chemie und Pharmacie, B. 129, S. 163) gegebene Beschreibung des citramalsauren Blei's vollständig passte. Ich fand in dem bei 100° C. getrockneten Salze, wovon 0·509 Grm. 0·4363 schwefelsaures Blei

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

lieferten, 58·56 Procente Blei, während die Formel $C_5H_6PbO_5$ 58·64 Procente verlangt. Das Salz, obwohl völlig unkrystallinisch, enthält dennoch, im lufttrocknen Zustande, chemisch gebundenes Wasser, denn 1·6473 Grm. gaben bei 100° C. 0·1505 Grm. Wasser ab, was 9·16 Percenten entspricht, während die Formel $C_5H_6PbO_5+2(H_2O)$ 9·25 Procente verlangt.

Die bisherigen Mittheilungen ergänze ich im Folgenden mit einigen vorläufigen Notizen, indem ich zunächst hervorhebe, dass ich die bereits oben erwähnte Zerlegung der Monochlorcitramalsäure beim Sublimiren in Wasser und Monochlorcitraconsäure $C_5H_5ClO_4$ schon zweifellos nachgewiesen und damit die seiner Zeit diesfalls von Carius ausgesprochene Vermuthung bestätigt habe.

Was aber die Zerlegung der Monochlorcitramalsäure in ihren neutralen Salzen durch Erwärmen mit Wasser anlangt, so ist die von Carius (Annalen der Chemie und Pharmacie, B. 126, S. 206) darüber gemachte Angabe entschieden unrichtig. Carius drückt das Resultat dieser Zerlegung durch das Schema $C_5H_5ClK_2O_5+H_2O=KCl+C_5H_7KO_6$ aus. Die letztere Formel bezeichnet das saure citraweinsaure Kalium. Carius stellte übrigens nur das neutrale Bariumsalz dar und bereitete daraus die Säure und das Bleisalz. (Annalen etc., B. 129, S. 165 u. f.)

Er verwandelte das neutrale monochlorcitramalsaure Barium in das citraweinsaure Salz, durch wiederholtes Eindampfen des Ersteren mit Wasser und überschüssigem Bariumhydrat u. s. w. Dabei musste er selbstverständlich übersehen, dass sich während des noch so lange anhaltenden Erwärmens des Bariumsalzes mit Wasser und bei noch so häufig wiederholtem Eindampfen zur Trockne, keinerlei deutlich saure Reaction der Flüssigkeit einstellt, was doch entschieden stattfinden müsste, wenn das obige Schema den Vorgang richtig wiedergeben würde. Beim Erwärmen von monochlorcitramalsaurem Barium mit Wasser im Wasserbade beobachtet man schon bevor die Flüssigkeit die Temperatur von 100° erreicht hat, eine ziemlich reichliche Entwicklung von Kohlensäure, die nun allerdings der Flüssigkeit eine sehr schwache, saure Reaction ertheilt. Bei 100° ist das Entweichen von Kohlensäure nahezu heftig, und erhitzt

man die Flüssigkeit zum Sieden, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, so dass man bei Anwendung grösserer Mengen des Salzes vorsichtig erwärmen muss, wenn man ein Überschäumen vermeiden will. Wird das Sieden in einer Retorte vorgenommen, so geht in die Vorlage Wasser über, welches keinerlei saure Reaction zeigt. Nach etwa einer halben Stunde wird die Flüssigkeit, welche bis dahin noch von unzersetzt gebliebenem Bariumsalz getrübt war, nahezu klar und dann ist auch alles Chlor der Säure als Chlorbarium in der Lösung, welche absolut neutral erscheint. (Auf diesem Verhalten beruht auch die von mir mit den Salzen der Monochlorcitramalsäure nach obigen Mittheilungen ausgeführte Chlorbestimmung.)

Damit ist aber die Reaction noch nicht abgeschlossen, denn beim weiteren Erwärmen erfolgt dann noch die Abscheidung einer nicht unbeträchtlichen Menge von kohlensaurem Barium.

Das Bleisalz verhält sich ebenso. Auch hier beginnt, wenn auch minder heftig, bald die Entwickelung von Kohlensäure und die Flüssigkeit nimmt nur eine sehr schwachsaure Reaction an, welche eine Lösung von Chlorblei, das sich reichlich abscheidet, in völlig gleichem Grade darbietet. Eben mit der Untersuchung dieser Vorgänge beschäftigt, erwähne ich hier nur vorläufig, dass ich bereits eine deutlich krystallisirende Säure als ein weiteres Product dieser Reaction aufgefunden habe. Wenn, was ich noch keineswegs in Abrede stellen will, sich bei dem, von Carius eingeschlagenen Verfahren aus dem Bariumsalze Citraweinsäure gewinnen lässt, so kann doch ihre Entstehung bestimmt nicht so eintreten, dass sämmtlicher Kohlenstoff der Monochlorcitramalsäure sich in dem Producte als Citraweinsäure findet. Ich behalte mir vor, binnen kurzem ausführlicher über diese Reaction zu berichten.